

Nickel base superalloy especially for single crystal mobile and stationary blades of aircraft and helicopter gas turbine engines

Patent Assignee: ONERA OFF NAT ETUD RECH AEROSPATIALE; OFF NAT ETUD RECH AEROSPATIALE

Inventors: CARON P; NAVEOS S; RAFFESTIN J; RAFFESTIN J L

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
EP 971041	A1	20000112	EP 99401533	A	19990621	200013	B
FR 2780982	A1	20000114	FR 988693	A	19980707	200013	
JP 2000034531	A	20000202	JP 99190702	A	19990705	200017	
CA 2276154	A1	20000107	CA 2276154	A	19990622	200025	
EP 971041	B1	20021002	EP 99401533	A	19990621	200272	
DE 69903224	E	20021107	DE 603224	A	19990621	200281	
			EP 99401533	A	19990621		
ES 2181375	T3	20030216	EP 99401533	A	19990621	200321	

Priority Applications (Number Kind Date): FR 988693 A (19980707)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
EP 971041	A1	F	16	C22C-019/05	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
FR 2780982	A1			C22C-019/05	
JP 2000034531	A		9	C22C-019/05	
CA 2276154	A1	E		C22C-019/05	
EP 971041	B1	F		C22C-019/05	
Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE					
DE 69903224	E			C22C-019/05	Based on patent EP 971041
ES 2181375	T3			C22C-019/05	Based on patent EP 971041

Abstract:

EP 971041 A1

NOVELTY A nickel base superalloy, having specified contents of rhenium and ruthenium, is new.

DETAILED DESCRIPTION A nickel base superalloy has the composition (by wt.) 3.5-7.5% Cr, 0-1.5% Mo, 1.5-5.5% Re, 0-5.5% Ru, 3.5-8.5% W, 5-6.5% Al, 0-2.5% Ti, 4.5-9% Ta, 0.08-0.12% Hf, 0.08-0.12% Si, balance Ni and impurities.

USE For production of single crystal turbine engine parts, especially mobile and stationary blades of aircraft and helicopter gas turbine engines.

ADVANTAGE The Re addition provides the nickel base superalloy with increased creep resistance, both at high temperatures (especially above 1100 degrees C) and at lower temperatures, compared with conventionally used alloys (e.g. MC2) while maintaining good hot oxidation and corrosion resistance to combustion gas atmospheres, the Ru addition compensating for the increased density and microstructural instability caused by Re addition.

pp; 16 DwgNo 0/2

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 12966654

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-34531

(P 2 0 0 0 - 3 4 5 3 1 A)

(43)公開日 平成12年2月2日(2000.2.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C22C 19/05		C22C 19/05	L
C22F 1/10		C22F 1/10	
// C22F 1/00	607	1/00	607
	650		650 A
	691		691 A
		審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全9頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-190702

(22)出願日 平成11年7月5日(1999.7.5)

(31)優先権主張番号 9808693

(32)優先日 平成10年7月7日(1998.7.7)

(33)優先権主張国 フランス (FR)

(71)出願人 593024391

オフィス ナシオナール デチュード エ
ド ルシェルシュ アエロスパシアル
フランス国 92320 シャンティイヨン ア
ベニュ ド ラ ディビジョン ルクレル
ク 29

(72)発明者 ピエール キヤロン

フランス国 エフ 91940 レジュリ ア
レ ゴヤ レジダンス レルミタージ 3

(74)代理人 100091971

弁理士 米澤 明 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 γ' ソルバスの高い、ニッケル系単結晶超合金

(57)【要約】

【課題】 耐クリープ性が大きなニッケル系の超合金を
提供する。【解決手段】 単結晶凝固によってターボエンジン部品
を製造するために好適な、超合金であり、は以下の質量
組成からなる。

Cr: 3.5~7.5%

Mo: 0~1.5%

Re: 1.5~5.5%

Ru: 0~5.5%

W: 3.5~8.5%

Al: 5~6.5%

Ti: 0~2.5%

Ta: 4.5~9%

Hf: 0.08~0.12%

Si: 0.08~0.12%

100%に対する残部: Ni および存在し得る不純物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶凝固によってターボエンジン部品を製造するために好適なニッケル系超合金において、以下の質量組成からなるニッケル系超合金。

Cr : 3. 5~7. 5%

Mo : 0~1. 5%

Re : 1. 5~5. 5%

Ru : 0~5. 5%

W : 3. 5~8. 5%

Al : 5~6. 5%

Ti : 0~2. 5%

Ta : 4. 5~9%

Hf : 0. 08~0. 12%

Si : 0. 08~0. 12%

100%に対する残部 : Ni および存在し得る不純物

【請求項2】 下記の質量組成をもつ請求項1のニッケル系超合金。

Cr : 3. 5~5. 5%

Mo : 0~1. 5%

Re : 4. 5~5. 5%

Ru : 2. 5~5. 5%

W : 4. 5~6. 5%

Al : 5~6. 5%

Ti : 0~1. 5%

Ta : 5~6. 2%

Hf : 0. 08~0. 12%

Si : 0. 08~0. 12%

100%に対する残部 : Ni および存在し得る不純物

【請求項3】 下記の質量組成をもつ請求項1のニッケル系超合金。

Cr : 3. 5~5. 5%

Mo : 0~1. 5%

Re : 3. 5~4. 5%

Ru : 3. 5~5. 5%

W : 4. 5~6. 5%

Al : 5. 5~6. 5%

Ti : 0~1%

Ta : 4. 5~5. 5%

Hf : 0. 08~0. 12%

Si : 0. 08~0. 12%

100%に対する残部 : Ni および存在し得る不純物

【請求項4】 下記の質量組成をもつ請求項1のニッケル系超合金。

Cr : 3. 5~5. 5%

Mo : 0. 5~1. 5%

Re : 3. 5~4. 5%

Ru : 3. 5~4. 5%

W : 4. 5~5. 5%

Al : 5. 5~6. 5%

Ti : 0~1%

Ta : 4. 5~5. 5%

Hf : 0. 08~0. 12%

Si : 0. 08~0. 12%

100%に対する残部 : Ni および存在し得る不純物

【請求項5】 下記の質量組成をもつ請求項1のニッケル系超合金。

Cr : 4. 5~5. 5%

Re : 3. 5~4. 5%

Ru : 4. 5~5. 5%

10 W : 5. 5~6. 5%

Al : 5. 5~6. 5%

Ti : 0~1%

Ta : 4. 5~5. 5%

Hf : 0. 08~0. 12%

Si : 0. 08~0. 12%

100%に対する残部 : Ni および存在し得る不純物

【請求項6】 下記の質量組成をもつ請求項1のニッケル系超合金。

Cr : 3. 5~4. 5%

20 Mo : 0. 5~1. 5%

Re : 4. 5~5. 5%

Ru : 2. 5~3. 5%

W : 5. 5~6. 5%

Al : 4. 8~5. 8%

Ti : 0. 5~1. 5%

Ta : 5. 7~6. 7%

Hf : 0. 08~0. 12%

Si : 0. 08~0. 12%

100%に対する残部 : Ni および存在し得る不純物

30 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ニッケル系超合金、特に固定式や可動式の単結晶ガスタービン羽根の製造に好適な、燃焼ガス環境に対してすぐれた耐性を保持したまま、きわめて高い温度で高い耐クリープ性を示すニッケル系超合金に関する。これら合金は、特に、飛行機やヘリコプターを推進するために使用する航空エンジンの分野において好適である。

【0002】

40 【従来の技術】 ニッケル系超合金は、現在航空機用ガスタービンエンジンにおけるタービンの固定式羽根や可動式羽根の製造に使用されている材料のなかで最も性能が高い材料である。本出願人は、この分野における研究を1970年代に開始し、とりわけ、異なる対象分野に関する発明について各種の特許出願を申請した。例えば、FR2503188、FR2555204、FR2557598、FR2599757、FR2643085、FR2686902などである。

【0003】 航空用ガスタービンの比出力、歩留まりや

50 寿命などの特性を改善するには、高温機械的特性（65

0～1150℃)とともに、すぐれた連続耐腐食性や連続耐高温酸化性をもつタービン羽根用合金を利用できることが必要である。実際に、稼働条件が極端になると、金属温度が1100℃を越えることがある。耐高温腐食性や耐高温酸化性を最適化するために、一般的には、超合金からなる単結晶羽根をニッケルアルミニド系やMCrAlY合金系の保護被膜でさらに被覆する。一方、各部の寿命に悪影響を与える恐れがある熱サイクル作用によるこれら保護被膜層の考えられる亀裂発生や破壊発生を未然に防止するためには、超合金は高い固有耐酸化性や高い固有耐腐食性をもつ必要がある。

【0004】通常の鋳造法で鋳造した多結晶羽根の場合、使用時に発生する高温変形の大部分は、各部の寿命を制限する粒界領域に生じる。既に開発されている単結晶凝固法を使用すると、粒界を除去することによってニッケル系超合金の性能を劇的に改善できる。さらに、この方法を使用すると、単結晶部分について好適な成長配向を選択することができるため、タービン羽根に対して最も大きな損傷を与える2つの応力モードである耐クリープ性および耐熱疲労性に関して最適な〈001〉配向を選択することが可能である。

【0005】単結晶羽根用のこれら超合金の機械的性能、特にクリープ性能については、化学的組成を最適化することによって一連の改善が可能であった。事実、これら合金の主要構成成分であるニッケルを別にすれば、各種の添加元素は合金の特性に特異的に寄与する。これら元素の機能については、後で詳しく説明する。前記特許に含まれている単結晶超合金の場合、主添加元素（重量濃度で数%）は以下の元素から選択されていた。すなわち、クロム（Cr）、コバルト（Co）、モリブデン（Mo）、タンクスチタン（W）、アルミニウム（Al）、チタン（Ti）、タンタル（Ta）およびニオブ（Nb）である。元素Cr、CoおよびMo、そして元素Wの一部はオーステナイト（γ相）マトリックスを焼き入れして、これら元素を溶体化する際に主に析出する。元素Al、Ti、TaおよびNbは、Ni、（Al、Ti、Ta、Nb）型（γ'相）の第2相の焼き入れ粒子のγマトリックスにおける析出を促進する。ケイ素（Si）やハフニウム（Hf）などの少量（重量濃度で0.5%未満）元素を添加して、FR2686902で実証されているように、耐環境性を最適化することも可能である。

【0006】1980年代が開けて以降全世界的に、単結晶羽根用の新規超合金組成物に関して多数の特許が出版されている。ごく最近開発された合金には、特に高融点元素としてレニウム（Re）やルテニウム（Ru）が配合されている。これら添加元素は、特に、これら単結晶超合金の特性の劣化をもたらす恐れがある金属間相の粒子の形成に関して高温で安定な顕微鏡組織を保存したまま、合金の耐高温クリープ性を改善することを目的と

している。

【0007】このように、特にUS4719080（United Technologies Corporation）、US4935072（Allied-Signal Inc.）、US5151249（General Electric）、US5270123（General Electric）やUS5482789（General Electric）のように、元素ReおよびRuの少なくとも1種を添加配合した単結晶超合金組成物が多数の特許によって保護されている。ところが、これら合金に関して利用できる情報はきわめて少なく、これら添加元素の産業上の価値について判断を下すことができない。

【0008】現在フランスでは、使用されている単結晶超合金は、いずれもがFR2557598に含まれている合金AM1およびMC2やFR2599757に含まれている合金AM3の場合のように、“第1世代”と呼ばれている。なかでも、合金MC2は、1100℃までの温度における耐クリープ性に関して最も高い性能をもつ合金とみなされている。技術者からみて、羽根用合金の将来の必要条件は、第1世代合金よりも性能が高いことである。特に、タービン羽根を構成する合金の最大許容温度を高めることが必要である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特に1100℃以上の高温でも、また羽根の各部に影響するこれよりも低い温度でも、耐クリープ性について現在産業上利用されている合金を上回る新規なニッケル系単結晶超合金を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この目的を実現するため、ニッケル系単結晶合金のすぐれた性能に必須な特性、例えば密度、耐高温腐食性、耐高温酸化性や顕微鏡組織安定性などを損うことなく新規な添加元素を配合することを試みた。

【0011】現状分析や、本発明者が行なった研究結果の分析からただちにわかったことは、添加元素としてレニウムを配合した合金のみが、1100℃以上の温度における合金MC2の耐クリープ性を上回ることができる。レニウムの悪影響（過大な密度、顕微鏡組織の不安定性）を相殺するためには、さらにルテニウムを配合することが有利であると考えられる。

【0012】本発明は、単結晶凝固によってターボエンジン部品を製造するのに好適なニッケル系超合金において、以下の質量組成からなるニッケル系超合金を提供するものである。

Cr : 3.5～7.5%

Mo : 0～1.5%

Re : 1.5～5.5%

Ru : 0～5.5%

W : 3. 5~8. 5 %

A l : 5~6. 5 %

T i : 0~2. 5 %

T a : 4. 5~9 %

H f : 0. 08~0. 12 %

S i : 0. 08~0. 12 %

100 %に対する残部 : N i および存在し得る不純物

【0013】特に、本発明は、下記の質量組成をもつニッケル系超合金を提供するものである。

C r : 3. 5~5. 5 %

M o : 0~1. 5 %

R e : 4. 5~5. 5 %

R u : 2. 5~5. 5 %

W : 4. 5~6. 5 %

A l : 5~6. 5 %

T i : 0~1. 5 %

T a : 5~6. 2 %

H f : 0. 08~0. 12 %

C r : 3. 5~4. 5 %

M o : 0. 5~1. 5 %

R e : 3. 5~4. 5 %

R u : 3. 5~4. 5 %

W : 4. 5~5. 5 %

A l : 5. 5~6. 5 %

T i : 0~1 %

T a : 4. 5~5. 5 %

H f : 0. 08~0. 12 %

S i : 0. 08~0. 12 %

100 %に対する残部 : N i および存在し得る不純物

10 A l : 5. 5~6. 5 %

T i : 0~1 %

T a : 4. 5~5. 5 %

H f : 0. 08~0. 12 %

S i : 0. 08~0. 12 %

100 %に対する残部 : N i および存在し得る不純物

【0015】以下に、本発明による超合金に関して三つ代表的な組成を示す。

C r : 4. 5~5. 5 %

0. 5~1. 5 %

M o : 3. 5~4. 5 %

4. 5~5. 5 %

R e : 4. 5~5. 5 %

2. 5~3. 5 %

R u : 5. 5~6. 5 %

5. 5~6. 5 %

W : 5. 5~6. 5 %

4. 8~5. 8 %

A l : 6. 5~7. 5 %

0. 5~1. 5 %

T i : 1~2 %

0. 5~1. 5 %

T a : 5. 5~6. 5 %

5. 7~6. 7 %

H f : 0. 08~0. 12 %

0. 08~0. 12 %

S i : 0. 08~0. 12 %

0. 08~0. 12 %

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の合金は〈001〉配向をもつ単結晶として製造される。本発明合金は以下の特性を示す。いずれの場合も、密度が9 g/cm³未満で、最適には8. 8 g/cm³であるため、単結晶羽根の質量を最小限に抑えることができる。従って、これら羽根および羽根を取り付けるタービンディスクに作用する遠心応力を制限することができる。共晶 γ / γ' 相を含む、すべての γ' 粒子を溶体に戻すことによって均一化できる。焼き入れ γ' 相を溶体化する温度が高い。いずれの場合も、レニウムやルテニウムのいずれも含まない従来の合金に比較して高い。

【0017】高温を維持したときに析出し、合金の耐クリープ性を減少させ、合金を脆弱化させる恐れのある脆い金属間相が存在しない。耐高温腐食サイクル性および耐高温酸化サイクル性が、レニウムやルテニウムのいずれも含まない従来の合金よりも高い。これら特性のすべてを同時に満足すると、きわめて高い温度における単結晶羽根の耐クリープ性と耐環境性を最適化できるため、羽根の寿命だけでなく、ガスタービンの性能も改善できる。

30 【0018】このように、本発明は、現状では得ることのできない、特異な組合せの合金特性を与えるものである。本発明合金は、単結晶部品、すなわち、冶金学的に単一な結晶粒子からなる部品の製造を対象用途とする。この特殊な組織は、凝固開始時に結晶粒子選択装置か、あるいは単結晶種結晶を使用する、熱勾配指向性凝固法によって得ることができる。

【0019】凝固後の超合金は本質的に2つの相からなる。すなわち、オーステナイト γ マトリックスがニッケル系固溶体である。この固溶体においては、 γ' 相の粒子、即ちN i, A l 系組成の金属間化合物が固体状態冷却時に析出する。添加元素は2つの相、即ち γ 相および γ' 相に分布しているが、全体としてはこれら2つの相の少なくとも一つの相に対して特定の親和性を示す。このように、クロム、モリブデン、レニウムおよびルテニウムが γ マトリックスに分布する一方で、アルミニウム、チタンおよびタンタルが優先的に γ' 相に分布しているのが好ましい。粗製状態の単結晶凝固合金の場合、焼き入れ γ' 相の粒子の分布は、上記プロセスに特有な凝固条件により化学的偏析が生じるため、単結晶体50においてはきわめて不均一である。顕微鏡組織は樹枝状

S i : 0. 08~0. 12 %

100 %に対する残部 : N i および存在し得る不純物

【0014】さらにより特定すれば、本発明のニッケル系超合金の質量組成は次の通りである。

C r : 3. 5~5. 5 %

M o : 0~1. 5 %

R e : 3. 5~4. 5 %

R u : 3. 5~5. 5 %

W : 4. 5~6. 5 %

A l : 5. 5~6. 5 %

T i : 0~1 %

T a : 4. 5~5. 5 %

H f : 0. 08~0. 12 %

S i : 0. 08~0. 12 %

100 %に対する残部 : N i および存在し得る不純物

【0015】以下に、本発明による超合金に関して三つ代表的な組成を示す。

晶すなわちデンドライト晶といえる。樹枝状晶核における析出物は非常に細かいが、この樹枝状晶は合金冷却時まず最初に凝固し、次に樹枝状晶の中心から凝固する領域で次第に大きくなる。さらに、凝固終了時には、 γ 相の薄片を含む γ' 相の塊状粒子からなる共晶相が、樹枝状晶を分離する領域で凝固する。

【0020】ところが、実験によれば、ニッケル系超合金の耐クリープ性が最適化するのは、析出物の大きさが $1 \mu\text{m}$ 未満の合金全体を通じて γ' 相の粒子の分布が均一になったときであり、析出物の最適な大きさは合金の組成に依存することがわかった。共晶相に含まれる γ' 相は、特に合金の焼き入れに寄与するわけではなく、したがって合金の潜在的な耐クリープ性が粗凝固状態では完全に利用されているわけではない。さらに、これら γ/γ' 共晶相の塊状体は、サイクル応力がガスター・ビンの開始/停止サイクルによる熱疲労現象により生じている間、亀裂が発生しやすい位置になる。

【0021】本発明合金の組成は、単結晶凝固工程および(以下に詳しく説明する)熱処理により生じたアマトリックスに均一に析出した γ' 粒子からなる二相組織を得るように選択してある。この最適化された顕微鏡組織を得るためにには、まず、樹枝状晶に含まれる γ' 相析出物を溶解する熱処理を行うとともに、樹枝状晶間の凝固共晶相を除去する必要がある。熱処理温度が、合金の化学的組成の特徴である γ' ソルバスの温度(γ' 相析出物が溶体化する温度)に達したときに、 γ' 析出物が溶体化する。実際、 γ' ソルバスの値は、粗製単結晶凝固合金の場合には、合金局部の化学的性質に応じて周期的に変化する。したがって、樹枝状晶の核内部では、共晶 γ' 相の初期溶融温度に達するまで、化学的偏析のために樹枝状晶間領域の方に γ' ソルバスが上昇する。なお、この相は合金の液体状態からの冷却時に形成した最後の固体である。この初期溶融温度は、実際には、合金の固相線温度(初期溶融温度)と同じである。従って、均一化処理温度は固相線温度未満でなければならない。

【0022】事実、樹枝状晶組織の早期均一化を含む一連の熱処理を適用することによって、本発明合金に γ' 析出物および共晶 γ/γ' を完全に溶体化することは可能であった。この一連の熱処理には、 $1300\sim1310^\circ\text{C}$ の間にある温度で3時間行なう第1の予備均一化処理と、 $1330\sim1340^\circ\text{C}$ の間にある温度で3時間の新たな工程を行なう前に実施する $3^\circ\text{C}/\text{h}$ の加熱速度で 30°C 温度を漸増する処理がある。この場合、 γ' 相析出物の最終の大きさが 300 nm 未満になるような冷却速度で最終冷却を行なう必要がある。このようにして、共晶 γ/γ' 相の全部を除去する。本発明の合金すべてについてこの結果を得ることが可能であった。以上説明した一連の熱処理は、予想された結果を得ができる一つの実例である。すなわち、別な一連の熱処理

を使用することによって同様な結果が得られる可能性を排除するものではない。熱処理の結果は、この結果を得る方法よりも重要である。重要なことは、本発明合金のいずれについてもこのようないくつかの結果を得ることができるこことを実証することである。

【0023】本発明合金に、上記のような一連の均一化処理および γ' 相を溶体化する処理を加えてから、2回の焼きなまし処理を加えて γ' 相の大きさおよび体積分率を設定した後、本発明合金を試験した。1回目の焼きなましでは、 $1050\sim1150^\circ\text{C}$ の間にある温度で4~16時間処理を行なって、 γ' 相析出物の大きさを $300\sim500\text{ nm}$ に設定する。2回目の焼きなましでは、 $850\sim870^\circ\text{C}$ の間にある温度で15~25時間処理を行なって、析出 γ' 相の体積分率を最適化する。これら焼きなまし処理は、単結晶タービン羽根の製造時にこれら羽根に一般的に加えられる保護被膜の拡散処理およびプレージング処理と両立する処理である。顕微鏡検査によれば、 γ' 相析出物はほぼ立方晶の形をもち、合金における体積分率は少なくとも70%である。また、これら γ' 相析出物間の細いチャンネルの形で現われるアマトリックスにも含まれている。

【0024】合金に析出した焼き入れ γ' 相の体積分率が高くなる程、耐高温クリープ性が大きくなる。周囲温度における本発明合金の体積分率は70%に近い。温度が周囲温度より高くなると、 γ' 相はアマトリックスに累進的に溶解するが、約 $1,000^\circ\text{C}$ まではゆっくり溶解し、 $1,000^\circ\text{C}$ 以上になると急速に溶解する。 γ' ソルバス温度を越えると、 γ' 析出物が完全に溶解する。温度が上昇すると、 γ' 相の体積分率が低くなるが、これは超合金の耐クリープ性低下原因の一つである。

【0025】本発明の主要な作用効果の一つは、 γ' ソルバス温度を実質的に高くし、 1100°C 以上の温度において高い γ' 相体積分率を保持し、これら温度できわめて高い耐クリープ性を得ることである。したがって、本発明は 1100°C 以上の温度できわめて高い耐クリープ性を示す、いわゆる“高 γ' ソルバス”合金に関するものである。この分野における本発明者の経験によれば、Al、Ti、Ta、MoおよびWの濃度が高くなると、 γ' ソルバスが高くなる。一方、元素CrおよびCoを添加すると、 γ' ソルバスの温度が低くなる。レニウムおよびルテニウムに関しては、以前の研究は、これら元素の γ' ソルバス温度に対する特異な作用についてなにか明白な結論を出しているわけではない。

【0026】ところが、 γ' ソルバスを高くる元素の濃度が高くなると、合金の特性に悪影響する作用が生じる。すなわち、元素Al、TiおよびTaの濃度が余りにも高くなると、これら合金の凝固時に過剰量の γ/γ' 共晶相が形成する。これら相の場合、合金の均一性、従って合金の耐クリープ性に悪影響する、以降の熱

処理によっては除去することはできない。さらに、元素 Ta は高い原子質量をもち、密度の点からみて合金を損うため、Ta については濃度を低くする必要がある。

【0027】元素 Mo および W の場合も γ' ソルバスに有利に作用するが、これら元素、特に W は重いため、合金の密度が余り高くならないように元素濃度を制御する必要がある。

【0028】さらに、これら元素のアマトリックスに対する溶解性は、レニウムの場合とまったく同様に、そして程度は小さいが、コバルトやクロムと同様に限られているため、 α 相型、 μ 相型、P 相型およびラーベス相型の脆い金属間相が析出することがある。位相幾何学的な最密充填 (T. C. P.) と呼ばれるこれらの相が存在すると、析出した場合に、超合金の機械的特性が失われることがある。単結晶超合金に関する従来特許における主要な議論の一つは、これらの脆い金属間相を形成する恐れのない合金を得ることに向けられている。

【0029】元素 Cr および Co の濃度が低くなると、 γ' ソルバスの温度が低下する。このように、本発明における主要な技術思想の一つは、超合金の耐クリープ性に対する作用が他の添加元素のそれに比較して小さい Co の添加を避けることである。一方、クロムについては、すぐれた耐高温腐食性を維持するためにはその存在が必要不可欠であるため、添加することにする。

【0030】以下に詳しく説明する本発明の実施例によれば、高ソルバス合金を実現する目的は、以上詳しく説明してきた考察を考えにいれて、化学的組成を合理的に選択することによって実現できる。 γ' 相の体積分率およびソルバス温度の最適化とは別に、 γ 相および γ' 相の固溶体焼き入れに重要な役割を果たす高融点元素 Mo、W、Re および Ta の濃度を高くすることによって単結晶超合金の耐クリープ性を改善できる。これらの重い元素は、合金の耐クリープ性に有利な結果を与える原子の拡散によって制御される基本的な機構のすべてを遅延させるものである。特にレニウムを添加すると、高温が維持されている間は γ' 相粒子の成長、即ち超合金の

機械的特性の経時劣化に関する現象を抑制することができる。さらに、高融点元素濃度が高くなると、熱によって活性化される転移運動が遅延するため、超合金における変形が広がり、クリープ速度を小さくする作用が得られる。

【0031】なお、合金の密度が余り高くならないように、高融点元素の濃度について均衡がとれるように注意する必要がある。元素 W および Mo の濃度が高くなり過ぎると、単結晶超合金の耐酸化性および耐腐食性に悪影響がでる。なお、レニウムが存在しても、これら合金の耐環境性が損われることはない。

【0032】さらに、本発明の範囲内では、高融点元素 Ru は密度がレニウムの半分である点において意味があるものである。この分野における本発明者の研究によれば、Ru は、脆い金属間相の析出を促進する程度がレニウムよりも低い。本発明合金にはまた、ケイ素およびハフニウムを同時に添加配合してもよい。このような添加配合により、高温で形成した保護アルミナ層の接着性が改善するため、合金の耐高温酸化性を最適化することが可能になる。

【0033】本発明合金を (001) 結晶配向をもつ単結晶として調製凝固し、試験した。この結晶配向は、単結晶ターピン羽根の指向性凝固に関する通常選択されるものであった。この結晶配向は、これら羽根に耐クリープ性、耐熱疲労性および耐機械的疲労性に関する最適な組合せを付与するものである。

【0034】例示を目的として、表 1 に、本発明合金のいくつかについて名目上の化学的組成を示す。なお、対照合金として、FR 2557598 に記載されている MC 2 の化学的組成も併記する。この合金 MC 2 は、本発明者の知っている限り、レニウムやルテニウムのいずれも含まない合金のなかで最も高いクリープ性能をもつ合金である。

【0035】

【表 1】

合 金	N i	C o	C r	M o	W	R e	R u	A l	T i	T a	S i	H f
MC2 基材	5	8	2	8	-	-	5	1.5	6	-	-	-
MC820 基材	-	5	1	8	2	-	5.5	1	6	0.1	0.1	
MC533 基材	-	7	-	5	3	3	6	-	6	0.1	0.1	
MC440 基材	-	5	1	4	4	-	5.5	-	9	0.1	0.1	
MC722 基材	-	4.5	1	7	2.5	2.5	5.8	-	6	0.1	0.1	
MC623 基材	-	6	1	6	2	3	5.7	0.5	5.5	0.1	0.1	
MC632 基材	-	5.5	1	6	2.5	2	5.9	0.5	5	0.1	0.1	
MC544 基材	-	4	1	5	4	4	6	0.5	5	0.1	0.1	
MC645 基材	-	5	-	6	4	5	6	0.5	5	0.1	0.1	
MC653 基材	-	4	1	6	5	3	5.3	1	6.2	0.1	0.1	

【0036】これら合金の密度の測定結果を表 2 に示す。これら密度値はいずれも 8.95 未満で、大部分は 8.8 未満であった。即ち、いずれも設定目的を満足し

ていた。

【0037】

【表 2】

合金	密度 (g/cm ³)	T _{γ'} ソルバス (°C)
MC2	8.62	1266
MC820	8.78	1300
MC533	8.64	1292
MC440	8.85	1304
MC722	8.82	1300
MC623	8.71	1294
MC622	8.68	1298
MC544	8.75	1292
MC645	8.75	1320
MC653	8.93	1308

【0038】粗単結晶化状態では、これら合金は γ / γ' 共晶分率にばらつきがあるが、既に説明したような均一化処理を行なうと、 γ' 相析出物を完全な溶体に戻すことができ、従って合金の局部的な溶融を起こさずに γ / γ' 共晶相を除去することができる。

合金	クリープ条件/寿命 (時間)				
	T=760°C		T=950°C		T=1050°C
	$\sigma = 840 \text{ MPa}$	$\sigma = 300 \text{ MPa}$	$\sigma = 150 \text{ MPa}$	$\sigma = 130 \text{ MPa}$	$\sigma = 100 \text{ MPa}$
MC2	369	198	485	156	5.6
MC820	386	205	439	168	105
MC533	561	298	401	151	52
MC440	154	162	198	102	52
MC722	118	274	248	87	109
MC623	455	222	289	126	62
MC622	175	232	257	129	117
MC544	162	458	486	199	151
MC645	2105	404	499	171	185
MC653	1153	456	726	216	194

【0042】本実施例の合金はいずれも1150°Cにおけるクリープ寿命が、対照合金MC2よりもはるかに長い。寿命比は、ほぼ9~33の範囲にあった。この結果は、本発明で設定した主目的に一致していた。この温度における寿命延長は劇的なもので、少なくとも部分的には、対照合金MC2と比較した場合、本発明合金の γ' ソルバス温度が大幅に高くなったことに帰着する。

【0043】別な試験条件では、本発明合金は異なる寿命を示したが、いずれも対象温度で対照合金MC2よりも長かった。本発明による一部の合金では、特に950°Cおよび760°Cで顕著な結果が得られた。

【0044】最も高い性能の合金はMC544、MC645およびMC653であった。これら合金のクリープ寿命は、対象とした温度範囲内で合金MC2と少なくとも同じであった。また、全体としては合金MC2よりも長かったが、760°Cにおける合金MC544はこの限りではなかった。最も大きな寿命延長は950°Cおよび1150°Cで得られた。

【0045】既に説明した方法で均一化処理し、焼きなましした本発明の超合金の試料について、空気中110°Cで酸化サイクル試験を行なった。各試験サイクルで

【0039】予め均一化処理した試料について、膨張計による熱分析によって γ' ソルバス温度を測定した。

γ' ソルバス値については、既に表2に示してある。比較のために表2には、同様な条件で測定した合金MC2の γ' ソルバス値も併記してある。本発明合金の γ' ソルバス温度はいずれも対照合金MC2よりも大きく、その差は合金によって26~54°Cの間にあった。

【0040】本発明の各合金を(001)配向をもつ単結晶棒に機械加工して得た試料について、引っ張りクリープ試験を行なった。これら棒は予め均一化処理してから、既に説明した方法で焼きなましたものである。異なるクリープ条件で本発明合金が破壊した時間を求め、単結晶対照合金MC2について同じ条件で得た時間と表3において比較する。

【0041】

【表3】

【0042】本実施例の合金はいずれも1150°Cにおけるクリープ寿命が、対照合金MC2よりもはるかに長い。寿命比は、ほぼ9~33の範囲にあった。この結果は、本発明で設定した主目的に一致していた。この温度における寿命延長は劇的なもので、少なくとも部分的には、対照合金MC2と比較した場合、本発明合金の γ' ソルバス温度が大幅に高くなったことに帰着する。

【0043】別な試験条件では、本発明合金は異なる寿命を示したが、いずれも対象温度で対照合金MC2よりも長かった。本発明による一部の合金では、特に950°Cおよび760°Cで顕著な結果が得られた。

【0044】最も高い性能の合金はMC544、MC645およびMC653であった。これら合金のクリープ寿命は、対象とした温度範囲内で合金MC2と少なくとも同じであった。また、全体としては合金MC2よりも長かったが、760°Cにおける合金MC544はこの限りではなかった。最も大きな寿命延長は950°Cおよび1150°Cで得られた。

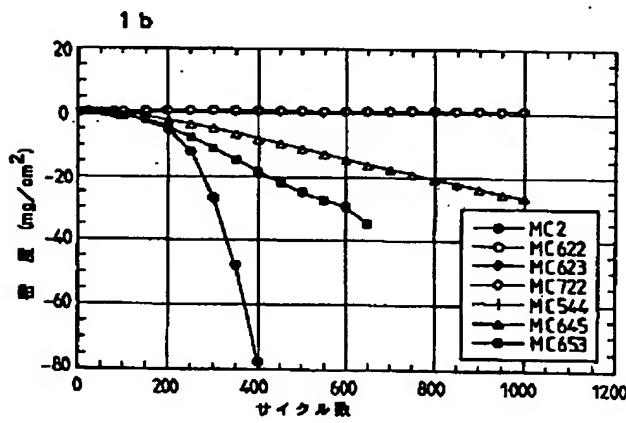
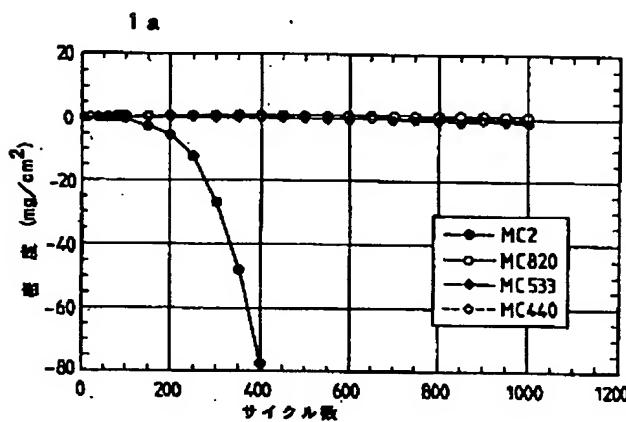
【0045】既に説明した方法で均一化処理し、焼きなましした本発明の超合金の試料について、空気中110°Cで酸化サイクル試験を行なった。各試験サイクルで

【0046】本発明合金および対照合金MC2の試料について、850°Cで腐食サイクル試験を行なった。試料については、既に説明した方法で予め均一化処理し、焼きなまししておいた。各サイクルでは、850°Cの一定温度で1時間保持してから、周囲温度まで冷却した。また、50時間毎に試料をNa₂SO₄(0.5mg/cm²)を付着させて処理した。図2aおよび図2bのグラフに、合金試料の密度変化をサイクル数の関数として与えてある。腐食挙動については、試料質量がほとんど変化しなかった時を合格とした。これを潜伏期とした。潜伏期の最後に腐食が加速した。このように腐食が加速した場合に、腐食物の形成に対応する急激な質量増加がみ

られることが非常に多かった。図のグラフに、腐食が加速した対照合金MC 2に関する通常の挙動を示す。本発明合金の場合、潜伏期の長さが変化したが、いずれも対照合金MC 2の特徴である長さよりも長く、耐腐食サイクル性に優れていることがわかった。

【0047】本発明合金の顕微鏡組織について、1050°Cにおける200時間の等温時効処理の最後、および760°C、950°C、1050°C、1100°Cおよび1150°Cで破壊するまで行なったクリープ試験の最後で調べ、望ましくない σ 相型、 μ 相型またはラーベス相型の金属間相の析出に関して顕微鏡組織の安定性を調べた。合金MC 820のみが、1050°Cにおける200

【図1】



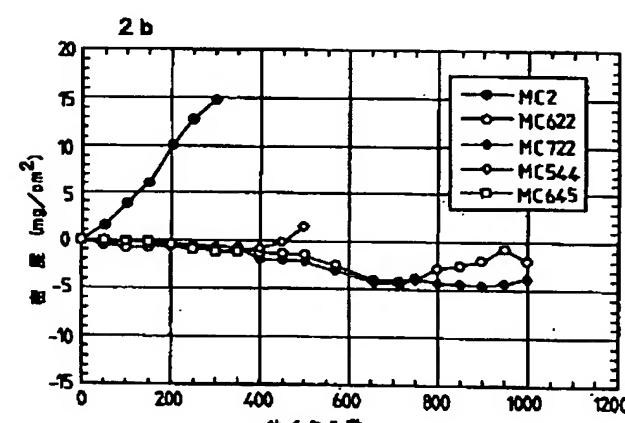
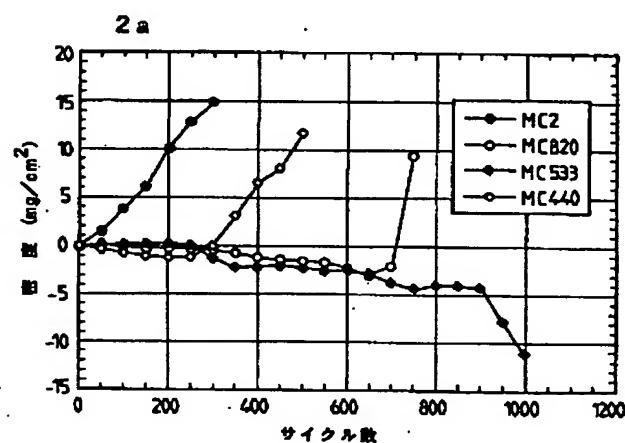
時間の時効処理の最後だけでなく、1050°Cおよび1100°Cにおける破壊クリープ試験の最後でもレニウムリッチ相の針状粒子を呈した。これら粒子は、指向性凝固の過程でレニウムが優先的に分離する樹枝状晶の核に偏在していた。表1に示した他の本発明合金にはいずれも、時効処理およびクリープ試験の最後においても、望ましくないレニウムリッチな相の粒子は認められなかつた。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、各合金の酸化サイクルにおける挙動を説明する図である。

【図2】図2は、合金試料の密度変化を示す図である。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 22 F 1/00

識別記号

691

F I

C 22 F 1/00

テーマコード(参考)

691 B

691 C

(72)発明者 ジャン ルイ ラフスタン
フランス国 エフ 91940 レジュリ レ
ジダンス デュ ボア デュ ロワ 10

(72)発明者 セルジュ ナヴェオ
フランス国 エフ 92320 シャティオン
アレ デュ キヤドラン ソレール 1